

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08134435
PUBLICATION DATE : 28-05-96

APPLICATION DATE : 07-11-94
APPLICATION NUMBER : 06272761

APPLICANT : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD;

INVENTOR : NITTA SHIGENAO;

INT.CL. : C09K 3/14 H01L 21/304

TITLE : ABRASIVE AND METHOD FOR POLISHING

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an abrasive which is used in a process for producing a semiconductor device and can simultaneously achieve a very high polishing rate, an excellent polishing accuracy, and a good surface state by using cerium oxide having a specified average particle size.

CONSTITUTION: This abrasive comprises cerium oxide having an average particle size of 0.1 μ m or lower and is used in a process for producing a semiconductor device. Here the term 'particle size' means the primary particle size determined with a scanning electron microscope. Cerium oxide used is pref. spherical and has a purity of 99.5% or higher in term of CeO₂. Cerium oxide is produced from high-purity cerium carbonate, hydroxide, or oxalate as the raw material and through the steps of purification, baking, and pulverizing. The abrasive is used as a slurry with a concn. of 5-300g/l, pref. in pure water. Polishing is pref. followed by washing with an acid soln. contg. hydrogen peroxide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Abrasives for using by the production process of the semiconductor device characterized by consisting of cerium oxide of 0.1 micrometers or less of mean diameters.

[Claim 2] Abrasives according to claim 1 characterized by the purity of cerium oxide being 99.5% or more.

[Claim 3] The polish approach characterized by grinding in the polish approach in the production process of a semiconductor device using the slurry which contains abrasives according to claim 1 or 2 by the concentration of 5 - 300 g/l.

[Claim 4] The polish approach characterized by grinding in the polish approach in the production process of a semiconductor device using the slurry which contains abrasives according to claim 1 or 2 by the concentration of 5 - 300 g/l, and subsequently washing with a hydrogen-peroxide content acid solution.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the abrasives and the polish approach for using by the production process of a semiconductor device. It is related with the specific more detailed abrasives and the more detailed specific polish approach using cerium oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order for the degree of integration of a semiconductor device to have risen with 16MB and 64MB, and for the design rule to progress towards adopting less than [line pitch 0.35micrometer], and to adopt multilayer-interconnection structure as the light source of the exposure machine, using short wavelength regions, such as i line, and to compensate the lack of the depth of focus of an exposure machine, it is necessary to process a device front face evenly at the medium process of semiconductor device manufacture.

[0003] the etchback method as an approach and the reflow method which apply to a front face uniformly the silica which is an interlayer insulation film about the approach of this flattening processing, and mechanochemical-polishing method [-- general -- CMP (Chemical-Mechanical-Polishing) --] called law is used and the approach of carrying out polish processing of the interlayer insulation film so that it may become equal thickness is examined. Although the important technical technical problem which should be solved [approach / after development of an advanced polish finishing machine, clean-izing of a polish processing system, and polish processing / washing] occurs in order to adopt the CMP method at the medium process of semiconductor device manufacture, the good surface state which does not have a blemish small [polish process tolerance and relative roughness] is an element also with polish working speed (processing speed) important, of course. In order to adopt it as the memory production process of the semiconductor device which is a mass-production-method process especially, polish working speed is a problem of the utmost importance. Although the polish processing pressure force and/or rotational speed of a grinder are made high or abrasive cloth is generally made soft in order to raise polish working speed, it becomes the factor in which all reduce polish process tolerance. Therefore, it is the best to improve abrasives, in order to gather polish working speed nothing [reducing polish process tolerance].

[0004] As a CMP method currently enforced industrially, there are an approach using silica abrasives, such as an approach using the abrasives which used (1) cerium oxide as the principal component, and current (2) colloidal silica, and a method of using (3) electrochemistry operation.

[0005] The approach of the above (1) is a leading approach when carrying out polish processing of the glass. By this approach, cerium oxide and the silica in glass carried out solid phase reaction, and mechanochemical polishing is attained. However, generally, cerium oxide abrasives calcinate natural minerals, such as monazite and bastnaesite, carry out grinding processing, and are manufactured, and there is no high object of polish capacity in the high grade article of a cerium oxide simple substance. However, in order to use by the production process of a semiconductor device, it is required to be a high grade article in the sense of a pollution control, and it is desirable to make it there be nothing about

alkali-metal ion constituting especially the cause of yield lowering, such as Na and K, and the radiation element which can become the source of release of alpha rays.

[0006] Even if it uses for JP,6-216096,A the cerium oxide abrasives which use a natural mineral as the base, it is indicated that it was proved that it did not have an adverse effect on a device production process, but it is large, and since fluctuation of the presentation in a natural mineral cannot control the presentation, whenever it changes the lot of abrasives, it needs to sort out the lot which checks whether it has an adverse effect on a device production process, and does not have an adverse effect, and is not practical.

[0007] The above (2) and the approach of (3) have [the fines to be used] an expensive degree of hardness compared with a ground work, and it is easy to produce a damage on a polish processing front face. Moreover, in order to secure polish working speed and to remove the produced damage, it is necessary to give an etching operation to polish liquid. Therefore, the alkalinity or acidity of polish liquid is made remarkably high, and it corresponds. However, in the CMP process, several% of yield lowering is caused by contamination resulting from such polish liquid. Moreover, in dealing with the polish liquid of strong acid nature and strong-base nature, a polish finishing machine and an incidental facility must have endurance, such as acid resistance and alkali resistance, and it accompanies risk by them also about work environment. Moreover, since the approach of the above (2) carries out polish processing of the interlayer insulation film of a silica with the abrasives which use a silica as a principal component, the polish working speed becomes very low. In the CMP method by which current adoption is carried out, in order to gather polish working speed using fumed silica with few contents of impurities, such as Na, among the abrasives of a silica system used for finishing polish of a silicon wafer, it carries out in combination with the special polish liquid and the abrasive cloth which were devised so that pH adjustment might be carried out by the component which does not contain alkali metal, for example, ammonia etc.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, matter which brings about contamination by the production process of a semiconductor device is not contained, but it is a good surface state equivalent to the abrasives of the silica system by which the current activity is carried out, and process tolerance, and the development is [development of the abrasives and the polish approach of attaining a polish rate more nearly high-speed than the abrasives of a silica system is desired, and] the object of this invention.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. completed a header and this invention for desired abrasives and the polish approach being acquired by using the cerium oxide which has specific mean particle diameter in the production process of a semiconductor device, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned object. That is, the abrasives of this invention for using by the production process of a semiconductor device are characterized by consisting of cerium oxide with a mean particle diameter of 0.1 micrometers or less.

[0010] Moreover, the polish approach of this invention is characterized by grinding using the slurry which contains the above-mentioned specific abrasives by the concentration of 5 - 300 g/l in the polish approach in the production process of a semiconductor device. Furthermore, in the polish approach in the production process of a semiconductor device, the polish approach of this invention is ground using the slurry which contains the above-mentioned specific abrasives by the concentration of 5 - 300 g/l, and is characterized by subsequently washing with a hydrogen-peroxide content acid solution.

[0011] This invention is explained concretely below. In the abrasives of this invention, cerium oxide needs to be high-grade-ized so that the problem of contamination may not be caused by the production process of a semiconductor device, and impurities, such as a radiation element which can become the source of release of alkali-metal ion, such as Na and K, or alpha rays, may not be contained.

[0012] In the conventional polish processing, in order to make a polish rate into size, it was thought that it was necessary to enlarge grain size of abrasives. This is based on polish processing by the so-called mechano operation (mechanical clearance operation) using abrasives with a degree of hardness higher

than the ground work represented by polish processing by the diamond. Moreover, also in polish processing using general-purpose cerium oxide, if grain size of abrasives is made detailed, polish working speed will fall, but since grain size of abrasives is not made detailed to about at most 0.4 micrometers until now, a mechano operation is considered to have been a mainstream field. On the other hand, the abrasives of this invention need to be based on a mechanochemical operation, and abrasives need to be detailed.

[0013] In the abrasives of this invention, the mean particle diameter of cerium oxide affects a reaction rate (therefore, polish rate) with a ground work front face etc. at the polish precision of a ground work front face, a surface state, and a list. Therefore, SiO₂ Maintaining a polish precision equivalent to abrasives, and a surface state, in order to obtain a quicker polish rate, it is necessary to set mean particle diameter of cerium oxide to 0.1 micrometers or less. In cerium oxide abrasives with the mean particle diameter of general-purpose cerium oxide abrasives etc. big on the other hand, solid-liquid separation tends to take place, and since the abrasives which are solid content are not supplied to a grinder by uniform concentration unless it stirs well at the time of an activity, process tolerance will fall. However, by making cerium oxide detailed, solid content can obtain the slurry of the uniform concentration which it sediments and is hard to separate, and can raise polish process tolerance by this. In addition, the particle size said here is the primary particle size measured by SEM (scanning electron microscope). Moreover, it is desirable that cerium oxide is a globular form.

[0014] The cerium oxide of such a high grade uses the carbonic acid cerium of a high grade, the hydroxylation cerium of a high grade, or the cerium oxalate of a high grade as a raw material, and is prepared through purification, baking, and a grinding process. The cerium oxide high-grade-ized so that impurities, such as a radiation element which can become the source of release of alkali-metal ion, such as Na and K, or alpha rays, might not be contained in this invention, Although the thing of the purity near 100% is theoretically desirable, in manufacturing high grade cerium oxide by the above manufacture approaches as an impurity -- moisture and CO₂ etc. -- since the rare-earth-elements oxide of a loss-on-ignition component or a minute amount has adhered -- CeO₂ If it is 99.5% or more of purity in conversion, it is fully usable.

[0015] In grinding using the abrasives of this invention in the production process of a semiconductor device, it grinds the above-mentioned specific abrasives using the slurry (what does not use a desirable neutral slurry with few metal ions, i.e., an acid, and alkali) contained by the concentration of 5 - 300 g/l. When abrasives concentration is less than 5 g/l, a polish rate becomes slow, and a crack occurs, and a surface state also falls. If abrasives concentration exceeds 300 g/l, when slurry concentration becomes high too much, supply of a slurry cannot become an ununiformity and a stable polish rate cannot be maintained.

[0016] As for the slurry used by this invention, carrying out through pure water is desirable. Moreover, although it is desirable to use the nonwoven fabric which performed firing polyurethane or special resin treatment as abrasive cloth, it is not limited to these and determined by the shape of polish process tolerance and table planarity demanded in short. the above -- since cerium oxide has adhered to the ground work after making it like and grinding, it is necessary to carry out washing clearance of this Although various cleaning methods are possible, since a hydrogen-peroxide content acid solution can dissolve cerium oxide gradually, it is desirable to wash with a hydrogen-peroxide content acid solution. A hydrochloric acid and a nitric acid can be used as this acid. Thus, after washing, the abrasives which remain by carrying out the usual scrub washing by pure water can be decreased substantially.

[0017]

[Example] A CMP process is a process which carries out polish processing so that the silica thin film may become flat, after forming a silica thin film on a silicon wafer. This process is an advanced clean process and it is very difficult for the silicon wafer which formed the silica thin film for assessment of abrasives to come to hand to a large quantity. Therefore, the fused-quartz glass which properties required for polish processing assessment, such as a presentation and a degree of hardness, approximate to the silica thin film in a CMP process in the following examples was used as a processing object. Moreover, since the polish processing result could not be evaluated as an absolute value, it considered as

the index of relative evaluation, using the colloidal silica as a representative of silica system abrasives as abrasives for a comparison. Moreover, it evaluated also about general-purpose cerium oxide for the comparison with a technique given in JP,6-216096,A.

[0018] As an object ground [example 1], that which slurred the abrasives (it is 99.7% of purity by CeO₂ conversion) of colloidal silica, general-purpose cerium oxide (trade name MIREKU, Mitsui Mining and Smelting make), and this invention by the single taste as abrasives, respectively was used using the 125mmx125mmx1.5mm quartz-glass plate processed the front with #2000 diamond pellet. In the case of colloidal silica, the slurry concentration and average grain size of each abrasives were 300 g/l and 0.12 micrometers, in the case of general-purpose cerium oxide, were 150 g/l and 2 micrometers, and, in the case of the abrasives of this invention, were 150 g/l and 0.02 micrometers. :polish processing pressure force which carried out polish processing under the following conditions using the equipment show in drawing 1 120 g/cm² rotational frequency 25rpm polish liquid circulating load It be polish floor to floor time by 3l./.. Abrasive cloth during 10 minutes In drawing 1 , 1 be a scouring pad made of a nonwoven fabric, it be the quartz-glass plate which be a nonwoven fabric type and whose 2 be a grind object, 3 be an application-of-pressure cylinder, 4 be a polish plate, and 5 be abrasives (slurry).

[0019] a total of five points of the point (all coming out four points) and the central point which are located from the two adjoining sides about the ground object ground with each abrasives in a location with a distance of 5mm, respectively -- the amount (micrometer) of polishes -- a micrometer -- measuring -- the average polish rate (a part for micrometer/) of five points, and polish process tolerance (micrometer) (it expresses with the difference of the maximum of the amount of polish processings of five points after polish processing and the minimum value for 10 minutes.) namely, the index showing the uniformity of polish processing -- it is -- it was as being shown in a table 1. Moreover, the condition of the front face of a ground object was observed under the microscope, it investigated about the existence of a blemish, those without a blemish were made good, and what a blemish is slightly accepted in was worsened a little. The result was as being shown in a table 1.

[0020]

[A table 1]

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
研磨速度	0.3	0.8	1.2
研磨加工精度	0.5	2.0	0.5
表面状態	良 好	良 好	良 好

[0021] Except having used the slurry which contains the high grade cerium oxide whose example 2 mean particle diameter is 1.2 micrometers, 0.1 micrometers, and 0.02 micrometers, respectively by the concentration of 150 g/l, polish processing was carried out like the example 1, and the amount of polishes and the surface state as well as an example 1 were observed. A polish rate (a part for micrometer/), polish process tolerance (micrometer), and a surface state were as being shown in a table 2.

[0022]

[A table 2]

平均粒径 (μm)	1.2	0.1	0.02
研磨速度	0.6	1.0	1.2
研磨加工精度	2.5	0.5	0.5
表面状態	若干悪い	良好	良好

[0023] Except having used the slurry whose slurry concentration of the high grade cerium oxide whose example 3 mean particle diameter is 0.02 micrometers is 300g [l.] /, 150 g/l, 50 g/l, 15 g/l, 5 g/l, and 1 g/l, respectively, polish processing was carried out like the example 1, and the amount of polishes and the surface state as well as an example 1 were observed. A polish rate (a part for micrometer/), polish process tolerance (micrometer), and a surface state were as being shown in a table 3.

[0024]

[A table 3]

スラリー濃度	300	150	50	15	5	1
研磨速度	1.1	1.2	0.80	0.60	0.40	0.16
研磨加工精度	1.0	0.5	0.5	0	0	0
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	若干悪い

[0025] The ground work which carried out polish processing by the approach of example 4 example 1 was washed by the following approach.

Approach 1: Scrub washing was carried out for 3 minutes using pure water.

Approach 2: After being immersed in 1-N nitric-acid solution (40 degrees C) which contains a hydrogen peroxide 1% for 10 minutes, scrub washing was carried out for 3 minutes using pure water. Counting of the number (piece/cm²) of the abrasives which remain on the front face was carried out with the optical microscope after washing. The result was as being shown in a table 4.

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
方法1	100	150	200
方法2	80	10	10

[0026]

[Effect of the Invention] By using the abrasives of this invention, a very good surface state can be simultaneously attained in a very good polish rate and a polish process tolerance list.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of the polish processing equipment used in the example.

[Description of Notations]

1 Scouring Pad

2 Ground Object

3 Application-of-Pressure Cylinder

4 Polish Plate

5 Abrasives (Slurry)

[Translation done.]

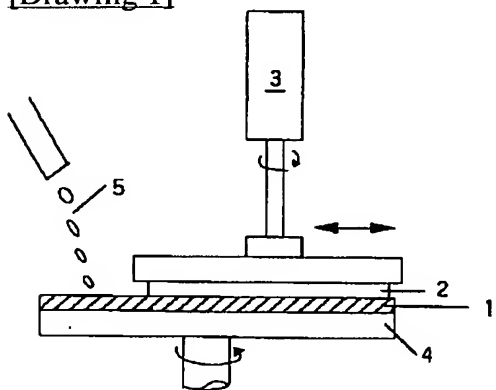
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134435

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 3/14

5 5 0 D

H 0 1 L 21/304

3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-272761

(22) 出願日

平成6年(1994)11月7日

(71) 出願人

000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者

塙 健三

埼玉県上尾市原市1380-1 A-404

(72) 発明者

植田 成生

埼玉県北足立郡吹上町富士見4-12-25

(72) 発明者

新田 茂直

埼玉県上尾市原市1419-1

(74) 代理人

弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 研磨材及び研磨方法

(57) 【要約】

【構成】 平均粒径0.1 μ m以下の酸化セリウムからなる、半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材、該研磨材を5~300 g/lの濃度で含有するスラリーを用いて半導体デバイスの製造工程にて研磨する研磨方法、及び該研磨工程の後に過酸化水素含有酸溶液で洗浄する研磨方法。

【効果】 本発明の研磨材を用いることにより、極めて良好な研磨速度、研磨加工精度及び表面状態を同時に達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウムからなることを特徴とする半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材。

【請求項2】 酸化セリウムの純度が99.5%以上であることを特徴とする請求項1記載の研磨材。

【請求項3】 半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、請求項1又は2記載の研磨材を5～300g/lの濃度で含有するスラリーを用いて研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項4】 半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、請求項1又は2記載の研磨材を5～300g/lの濃度で含有するスラリーを用いて研磨し、次いで過酸化水素含有酸溶液で洗浄することを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材及び研磨方法に関する。より詳しくは特定の酸化セリウムを用いる研磨材及び研磨方法

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの集積度が16MB、64MBとアップしており、その設計ルールがラインピッチ $0.35\mu\text{m}$ 以下を採用する方向で進展しており、その露光機の光源にi線等の短波長帯を使用し且つ多層配線構造を採用するためには、露光機の焦点深度不足を補うために半導体デバイス製造の中間工程でデバイス表面を平坦に加工する必要がある。

【0003】 この平坦化加工の方法については、層間絶縁膜であるシリカを表面に均等に塗布する方法としてのエッチバック法やリフロー法と、メカノケミカル研磨法

【一般にCMP (Chemical-Mechanical-Polishing) 法と称されている】 を利用し、層間絶縁膜を均等な厚みになるように研磨加工する方法とが検討されている。半導体デバイス製造の中間工程でCMP法を採用するためには、高度な研磨加工機の開発、研磨加工システムのクリーン化、研磨加工後の洗浄方法等の解決すべき重要な技術課題があるが、研磨加工精度や、粗度が小さく傷のない良好な表面状態は勿論研磨加工速度（処理速度）も重要な要素である。特に、大量生産プロセスである半導体デバイスのメモリー製造工程に採用するためには研磨加工速度は最重要課題である。研磨加工速度を向上させるためには、一般的に、研磨機の研磨加工圧力及び／又は回転速度を高くしたり、研磨布を柔らかくしたりしているが、いずれも研磨加工精度を低下させる要因となる。従って、研磨加工精度を低下させることなくして研磨加工速度を上げるためには研磨材を改良する事が最善である。

【0004】 現在工業的に実施されているCMP法とし

ては、(1) 酸化セリウムを主成分とした研磨材を用いる方法、(2) コロイダルシリカ等のシリカ研磨材を用いる方法、(3) 電気化学作用を利用する方法がある。

【0005】 上記(1)の方法はガラスを研磨加工する場合に有力な方法である。この方法では酸化セリウムとガラス中のシリカとが固相反応し、メカノケミカル研磨を達成している。しかしながら、一般に、酸化セリウム研磨材はモナズ石、バストネサイト等の天然鉱物を焼成、粉碎処理して製造されており、酸化セリウム単体の高純度品で研磨能力の高い物はない。しかしながら、半導体デバイスの製造工程で用いるためには、汚染防止の意味で高純度品であることが必要であり、特に歩留り低下の原因となるNa、K等のアルカリ金属イオン、 α 線の発生源になりうる放射線元素については皆無にすることが望ましい。

【0006】 特開平6-216096号公報には、天然鉱物をベースとする酸化セリウム研磨材を用いてもデバイス製造工程に悪影響を及ぼすことがないことが実証されたと記載されているが、天然鉱物における組成の変動は大きく、またその組成をコントロールすることができないため、研磨材のロットが変わる都度、デバイス製造工程に悪影響を及ぼすかどうかを確認して悪影響のないロットを選別する必要がある、実際的でない。

【0007】 上記(2)及び(3)の方法は用いる微粉が被研磨加工物に比べて硬度が高く、研磨加工表面にダメージを生じやすい。また、研磨加工速度を確保し、生じたダメージを取り除くためには、研磨液にエッチング作用を持たせる必要がある。そのため、研磨液のアルカリ度又は酸性度を著しく高くして対応している。しかし、CMPプロセスにおいては、このような研磨液に起因する汚染によって数%の歩留り低下をきたしている。また、強酸性、強アルカリ性の研磨液を取扱う場合には研磨加工機及び附帯設備は耐酸性、耐アルカリ性等の耐久性を持たなければならないし、作業環境についても危険が伴う。また、上記(2)の方法はシリカの層間絶縁膜をシリカを主成分とする研磨材で研磨加工するので、その研磨加工速度は非常に低くなる。現在採用されているCMP法においては、シリコンウエハーの仕上げ研磨に用いられているシリカ系の研磨材の内、Na等の不純物の含量の少ないフュームドシリカを用い、研磨加工速度を上げるために、アルカリ金属を含有しない成分、例えばアンモニア等でpH調整するように工夫された特殊な研磨液及び研磨布との組合せで実施されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、半導体デバイスの製造工程で汚染をもたらすような物質を含有せず、現在使用されているシリカ系の研磨材と同等の良好な表面状態、加工精度であって、シリカ系の研磨材よりも高速な研磨速度を達成できる研磨材、研磨方法の開発が望まれており、その開発が本発明の目的である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、半導体デバイスの製造工程において特定の平均粒径をもつ酸化セリウムを用いることにより、所望の研磨材、研磨方法が得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、半導体デバイスの製造工程で用いるための本発明の研磨材は、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウムからなることを特徴とする。

【0010】また、本発明の研磨方法は、半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨することを特徴とする。更に、本発明の研磨方法は、半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨し、次いで過酸化水素含有酸溶液で洗浄することを特徴とする。

【0011】以下に本発明について具体的に説明する。本発明の研磨材においては酸化セリウムは、半導体デバイスの製造工程で汚染の問題を引き起こさないように、Na、K等のアルカリ金属イオンや α 線の発生源になりうる放射線元素等の不純物を含有しないように高純度化されたものである必要がある。

【0012】従来の研磨加工においては、研磨速度を大にするためには研磨材の粒度を大きくする必要があると考えられていた。これはダイヤモンドによる研磨加工に代表される、被研磨加工物よりも硬度の高い研磨材を用いた所謂メカノ作用（機械的な除去作用）による研磨加工に立脚するものである。また、汎用の酸化セリウムを用いた研磨加工においても、研磨材の粒度を微細にすると研磨加工速度が低下するが、これまでは研磨材の粒度をせいぜい $0.4\mu\text{m}$ 程度にまでしか微細化していないためにメカノ作用が主流な領域であったと考えられる。これに対して、本発明の研磨材はメカノケミカル作用に立脚するものであり、研磨材は微細である必要がある。

【0013】本発明の研磨材においては、酸化セリウムの平均粒径は被研磨加工物表面の研磨精度、表面状態、並びに被研磨加工物表面との反応速度（従って研磨速度）等に影響を及ぼす。従って、 SiO_2 研磨材と同等の研磨精度、表面状態を保ちながら、より速い研磨速度を得るためには酸化セリウムの平均粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。一方、汎用の酸化セリウム研磨材等の平均粒径の大きな酸化セリウム研磨材では固液の分離が起こり易く、使用時に攪拌を上手に行わないと固形分である研磨材が研磨機に均一な濃度で供給されないため加工精度が低下することになる。しかし、酸化セリウムを微細化することによって、固形分が沈降、分離しにくい均一な濃度のスラリーを得ることができ、このことにより研磨加工精度を向上させることができる。なお、ここで言う粒径はSEM（走査型電子顕微鏡）で測定し

た一次粒径である。また、酸化セリウムが球形であることが好ましい。

【0014】このような高純度の酸化セリウムは高純度の炭酸セリウム、高純度の水酸化セリウム又は高純度のシュウ酸セリウムを原料とし、精製、焼成、粉碎工程を経て調製される。本発明においては、Na、K等のアルカリ金属イオンや α 線の発生源になりうる放射線元素等の不純物を含有しないように高純度化された酸化セリウム、理論的には100%に近い純度のものが好ましいが、上記のような製造方法で高純度酸化セリウムを製造する場合には、不純物として水分、 CO_2 等の灼熱減量成分や微量の希土類元素酸化物が付着しているので、 CeO_2 換算で99.5%以上の純度であれば、充分に使用可能である。

【0015】半導体デバイスの製造工程において本発明の研磨材を用いて研磨する場合には上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリー（好ましくは金属イオンの少ない中性スラリー、即ち、酸やアルカリを用いないもの）を用いて研磨する。研磨材濃度が 5g/l 未満の場合には研磨速度が遅くなり、またキズが発生し表面状態も低下する。研磨材濃度が 300g/l を超えると、スラリー濃度が高くなりすぎることによってスラリーの供給が不均一になり、安定な研磨速度を維持することができない。

【0016】本発明で用いるスラリーは純水を媒体とすることが好ましい。また、研磨布として発砲ポリウレタン又は特殊樹脂加工を施した不織布を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではなく、要は要求される研磨加工精度と表面性状により決定される。上記のようにして研磨した後の被研磨加工物には酸化セリウムが付着しているので、これを洗浄除去する必要がある。種々の洗浄法が可能であるが、過酸化水素含有酸溶液は酸化セリウムを徐々に溶解することができるので、過酸化水素含有酸溶液で洗浄することが好ましい。この酸としては例えば塩酸、硝酸を用いることができる。このように洗浄した後、純水による通常のスクラブ洗浄を実施することにより残留している研磨材を大幅に減少させることができる。

【0017】

【実施例】CMPプロセスは、シリコンウエハー上にシリカ薄膜を形成した後、そのシリカ薄膜が平坦になるように研磨加工するプロセスである。このプロセスは高度なクリーンプロセスであり、研磨材の評価のためにシリカ薄膜を形成したシリコンウエハーを大量に入手することは極めて困難である。従って、以下の実施例においてはCMPプロセスにおけるシリカ薄膜に組成、硬度等、研磨加工評価に必要な特性が近似している熔融石英ガラスを加工対象物として用いた。また、研磨加工結果は絶対値として評価できないので、シリカ系研磨材の代表としてのコロイダルシリカを比較対象研磨材として用いて

相対評価の指標とした。また、特開平6-216096号公報に記載の技術との比較のために汎用酸化セリウムについても評価した。

【0018】実施例1

被研磨物として、#2000ダイヤベレットで前加工した125mm×125mm×1.5mmの石英ガラス板を用い、研磨材としてそれぞれコロイダルシリカ、汎用酸化セリウム（商品名ミレーク、三井金属鉱業製）及び本発明の研磨材（ CeO_2 換算で99.7%の純度）を単味でスラリー化したものを用いた。それぞれの研磨材の10スラリー濃度及び平均粒度はコロイダルシリカの場合には300g/l、0.12μmであり、汎用酸化セリウムの場合には150g/l、2μmであり、本発明の研磨材の場合には150g/l、0.02μmであった。図1に示す装置を用いて下記の条件下で研磨加工した：

研磨加工圧力 120g/cm²

回転数 25rpm

研磨液循環量 3リットル/分

* 研磨加工時間 10分間

研磨布 不織布タイプ

なお、図1において1は不織布製の研磨パッドであり、2は被研磨物である石英ガラス板であり、3は加圧シリンダーであり、4は研磨プレートであり、5は研磨材（スラリー）である。

【0019】各研磨材で研磨した被研磨物について、その隣接する2辺からそれぞれ5mmの距離の位置にある点（全部で4点）と中心点との合計5点で研磨量（μm）をマイクロメーターで計測し、その5点の平均研磨速度（μm/分）及び研磨加工精度（μm）（10分間研磨加工後のその5点の研磨加工量の最大値と最小値との差で表す。即ち、研磨加工の均等性を表す指標である）は表1に示す通りであった。また被研磨物の表面の状態を顕微鏡で観察し、傷の有無について調べ、傷なしを良好とし、僅かに傷の認められるものを若干悪いとした。その結果は表1に示す通りであった。

【0020】

【表1】

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
研磨速度	0.3	0.8	1.2
研磨加工精度	0.5	2.0	0.5
表面状態	良 好	良 好	良 好

【0021】実施例2

平均粒径がそれぞれ1.2μm、0.1μm及び0.02μmである高純度酸化セリウムを150g/lの濃度で含有するスラリーを用いた以外は実施例1と同様にして研磨加工し、実施例1と同様にして研磨量及び表面状態※

※を観察した。研磨速度（μm/分）、研磨加工精度（μm）及び表面状態は表2に示す通りであった。

【0022】

【表2】

平均粒径（μm）	1.2	0.1	0.02
研磨速度	0.6	1.0	1.2
研磨加工精度	2.5	0.5	0.5
表面状態	若干悪い	良 好	良 好

【0023】実施例3

平均粒径が0.02μmである高純度酸化セリウムのスラリー濃度がそれぞれ300g/l、150g/l、50g/l、15g/l、5g/l及び1g/lであるスラリーを用いた以外は実施例1と同様にして研磨加工

し、実施例1と同様にして研磨量及び表面状態を観察した。研磨速度（μm/分）、研磨加工精度（μm）及び表面状態は表3に示す通りであった。

【0024】

【表3】

スラリー濃度	300	150	50	15	5	1
研磨速度	1.1	1.2	0.80	0.60	0.40	0.16
研磨加工精度	1.0	0.5	0.5	0	0	0
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	若干悪い

【0025】実施例4

実施例1の方法で研磨加工した被研磨加工物を下記の方法で洗浄した。

方法1：純水を用いて3分間スクラブ洗浄した。

方法2：過酸化水素を1%含有する1N硝酸溶液（40*

10*℃）に10分間浸漬した後、純水を用いて3分間スクラブ洗浄した。洗浄後に表面に残留している研磨材の個数（個/cm²）を光学顕微鏡で計数した。その結果は表4に示す通りであった。

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
方法1	100	150	200
方法2	80	10	10

【0026】

【発明の効果】本発明の研磨材を用いることにより、極めて良好な研磨速度と研磨加工精度並びに極めて良好な表面状態を同時に達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた研磨加工装置の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 研磨パッド
- 2 被研磨物
- 3 加圧シリンダー
- 4 研磨プレート
- 5 研磨材（スラリー）

【図1】

